

溶液中マイクロプラズマ利用新機能性ナノカーボンの創製

著者	岡田 健
号	50
学位授与番号	3549
URL	http://hdl.handle.net/10097/37217

氏 名	おか だ たける
授 与 学 位	岡 田 健
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成18年3月24日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
指 導 教 員	溶液中マイクロプラズマ利用新機能性ナノカーボンの創製
論文審査委員	東北大学教授 畠山 力三
	主査 東北大学教授 畠山 力三 東北大学教授 犬竹 正明
	東北大学教授 庭野 道夫 東北大学助教授 飯塚 哲
	東北大学助教授 金子 俊郎

論文内容要旨

第1章 序論

カーボンナノチューブ (CNTs) に代表されるナノカーボンは、多様な電氣的・物理的・化学的特性を有することに起因して新材料としての応用が期待されている。特に CNTs はその発見以来、多くの基礎・応用研究が行われている。中でも1層のみのグラファイトシートで構成される単層カーボンナノチューブ (SWNTs) は、グラファイトシートの巻き方 (カイラリティ) によって電氣的特性が異なり、その直径は1~2 nm であるため電子素子への応用が期待されている物質の一つである。この SWNTs に関する研究では、プラズマ化学気相蒸着法による SWNTs の配向成長や気体プラズマ中イオン照射による SWNTs の特性変化等、プラズマ理工学的アプローチは制御性の高い優れた手法であることが知られている。一方、生体高分子である DNA は直径 2 nm の2重らせん構造をしており、遺伝学的に重要な役割を果たすことで知られている。DNA は負電荷を持つリン酸部位と4種の塩基 (アデニン, チミン, シトシン, グアニン) から構成され、水溶液中において多価負イオンとして対イオンと共に存在し、全体として電氣的に中性を保っている。また、DNA を構成する塩基はそれぞれ異なった電氣的特性を有するために、近年電子素子応用に向けた研究が展開されている。

以上のように、CNTs と DNA は共にナノスケールの特異的性質を有する物質であり、これらを会合させることでさらなる応用が期待できる。そこで本論文では、ナノ・ミクロンスケールまでの幅広いプロセス制御性を秘めている気相中のプラズマ理工学的手法を溶液中に適用し、ナノカーボンと生体高分子の会合、具体的には新機能性発現が期待される DNA を内包した CNTs 創製を目的としている。本論文では、第3章において「CNTs の形成と DNA の内包を同時に行うプロセス」、第4章において「予め準備した CNTs へ DNA を内包させるプロセス」について述べる。

第2章 ナノカーボンの評価方法

ナノカーボンの評価方法には、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、ラマン散乱分光が有効である。SEM 及び TEM では照射した電子線の反射像と透過像がそれぞれ得られ、ナノカーボンの構造を解析することができる。また、CNTs のラマンスペクトルにはグラファイトの結晶性に由来する G-band (1590 cm^{-1}), 欠陥と炭素系不純物に由来する D-band (1350 cm^{-1}), 及び SWNTs の直径方向の伸縮モードである Radial Breathing Mode (RBM, $80\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) が存在する。特に RBM は SWNTs 内部に異種物質が内包した場合スペクトルに変化が現れると考えられている。

第3章 液中アーク放電プラズマによるナノカーボン創製

従来の気相中アーク放電は、ナノカーボン及び異種原子内包ナノカーボンの大量形成に有効な手法であった。そこで本研究では、生体高分子と親和性の高い液相にアーク放電を適用し、液中微小ギャップアーク放電マイクロプラズマによって、ナノカーボン形成と DNA の内包を同時に行うプロセスについて実験を行った。液中アーク放電装置図を図 1 に示す。液中に設置した電極を接触させ、ゆっくりと引き離すことでアーク放電を開始した。アーク放電によって形成した煤は電極先端に堆積し、それらの TEM による解析を行った。

有機溶媒中におけるアーク放電では、電極にカーボンナノチューブ形成時に触媒として作用する金属を用いることで、溶媒自体を炭素源とするナノカーボン形成法を考案した。特にトルエン中においてニッケルを電極として用いることで、図 2 に示すように溶媒を炭素源とする多層 CNTs (MWNTs) の形成に初めて成功した。このように電極の触媒効果を利用し、液相を炭素源とした MWNTs はこれまでにない手法である。また、DNA 水溶液中においてグラファイト電極を用いた場合には、結晶性の高い MWNTs, 及び球状ナノカーボンの形成が確認された。

これらの成果は、ナノカーボン形成時において溶媒中に分散している DNA 等を容易に包み込めることを示唆しており、新機能性ナノカーボン創製に対して有用な知見を与えている。

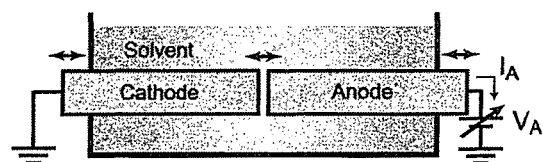


図 1 : 液中アーク放電装置図。

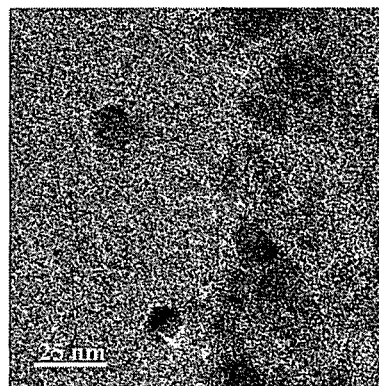


図 2 : トルエン中においてニッケル電極を用いたアーク放電によって形成された MWNTs。

第4章 電解質プラズマ利用 DNA 内包ナノチューブの創製

DNA は水溶液中において多価負イオンとして対イオンと共に存在する。このような電解質溶液中のイオン挙動に関する理論は 1920 年代に Debye らによって提唱され、気体プラズマと同様に取り扱うことが可能であることが分かっている。そこで本研究では、DNA 水溶液を電解質マイクロプラズマと捉え、気体プラズマ中において異種原子・分子内包 SWNTs 形成に実績のあるイオン照射法を液相に適用し、予め準備した開端 SWNT 内部への DNA 負イオン照射によって DNA を内包させる実験を行った。図 3 に示すように DNA 電解質プラズマ中に SWNT を塗付した電極を接地電極に対向して 1000 μm 以内の微小間隔で設置し、SWNT へ DNA 負イオン照射を行うための直流電場を生ずる外部付加電圧 V_{DC} と、内包を容易にするために DNA 負イオンを伸長させる高周波電場を生ずる外部付加電圧 V_{RF} の 2 種類の電圧、すなわち電場を重畳印加する手法を考案した。

図 4 に DNA 負イオン照射量を濃度 c の変化として示す。濃度の減少は DNA 負イオン照射を間接的に表しているおり、直流電場 V_{DC} と時間 t に依存することが分かった。また、DNA 負イオン照射量は溶液に含まれる初期の塩基数密度によって変化するが、高周波電場強度や異なる塩基種を含む DNA を用いた場合、DNA 負イオン照射量への影響は確認されなかった。そのため、DNA の内包率及び塩基種と SWNTs の相互作用を詳細に解析することが可能となる。

DNA 負イオン照射後の典型的なラマンスペクトルの RBM 領域を図 5 に示す。照射時間は $t = 10 \text{ min.}$ である。純粋な SWNTs と比較して直流電場と高周波電場を重畳印加した場合、スペクトル形状に大きな変化が確認された。特に変化が大きい 164 cm^{-1} と 178 cm^{-1} のピーク強度比を図中棒グラフで示す。このピーク強度比は間接的に DNA の内包率を示しており、値が小さい程内包率が高いことになる。2 種類の電場を重畳印加することでピーク強度比が著しく減少していることが分かる。このことは、高周波電場によって伸長された DNA が直流電場に

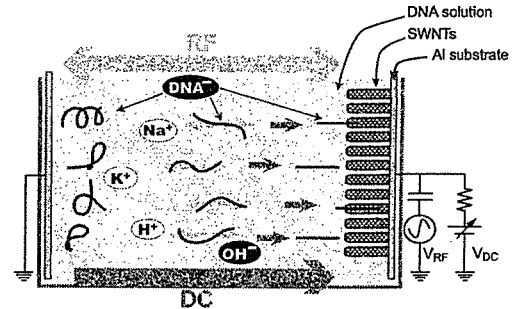


図 3：電解質プラズマ中 DNA 負イオン照射模式図。

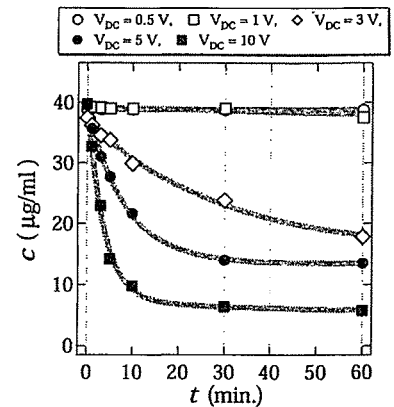


図 4：DNA 負イオン照射時間依存性。

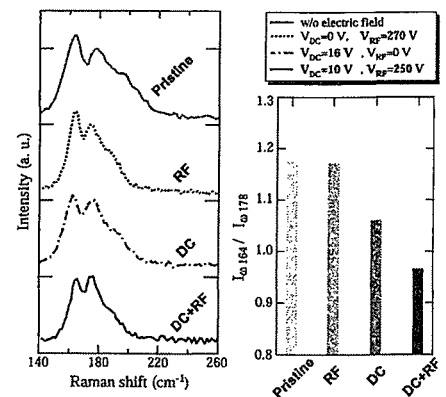


図 5：DNA 負イオン照射後のラマンスペクトル。

よってSWNTsへ照射されることで、内包が促進されることを示している。

このような2種類の電場を重畳印加した条件下において、DNA 負イオン照射を行った SWNTs を TEM によって観察した像を図6に示す。SWNTs 内部に1次元物質の内包が確認され、その鎖長は用いた DNA と同等であった。従って、DNA を内包した SWNTs の形成に初めて成功したと言える。また、SWNTs 内部における DNA の立体配置は、用いた DNA の鎖長によって変化し、鎖長 5 nm の DNA では線形に配置するが、10 nm の DNA を用いた場合には、らせん状の立体配置をとることが明らかになった。このことから、SWNTs 内部において DNA の疎水性部位である塩基が疎水性のグラファイト内壁に向かって配置され、且つ π スタッキングによって安定化しているものと考えられる。そのため、それぞれの塩基が持つ電気的特性を SWNTs に反映させることが容易になる。グアニンを含む DNA を用いた場合、他の3種の塩基に比べ電子ドナー性が高いため塩基と SWNTs 間の電荷移動が顕著に現れることがラマンスペクトル解析によって明らかになった。

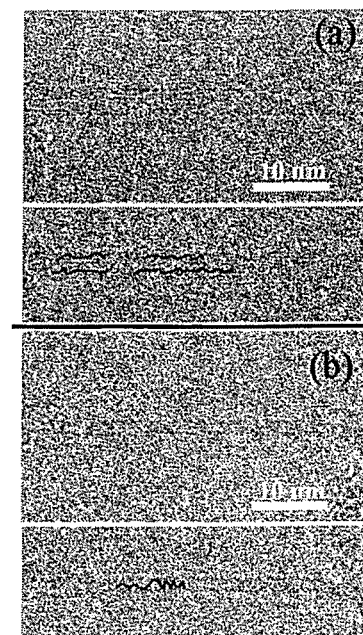


図6 :DNA 内包 SWNTs の TEM 像。
(a)DNA 鎖長 ~5 nm, (b)DNA 鎖長 ~10 nm.

第5章 結論

本論文は次世代電子デバイスとしての大きな可能性を持つカーボンナノチューブの電気特性を制御する目的で、CNTs の内部中空領域に生体高分子である DNA を注入する研究成果をまとめたものである。CNTs 形成と同時に DNA を内包するプロセスを念頭に実験を行い、トルエン中においてニッケル電極を用いたマイクロギャップアーク放電によって、溶媒を炭素源とした MWNTs の形成に初めて成功した。また、DNA 水溶液中においては、電極に用いたグラファイトを炭素源とした MWNTs 等のナノカーボン形成に成功しており、これらの結果は、ナノカーボン形成時に溶液中に分散した DNA を容易に包み込めることを示唆している。

また、予め準備した SWNTs へ DNA を内包させるプロセスとして、DNA 水溶液を電解質マイクロプラズマと捉え、気体プラズマ中イオン照射法を液相である DNA 水溶液に適用し実験を行った。DNA 負イオン照射を行うための直流電場と、内包を容易にするための高周波電場を重畳印加する手法を新たに考案し、DNA を内包した SWNTs の創製に初めて成功した。DNA 内包 SWNTs はナノスケールで SWNTs の電気的特性を局所的に変化させることが可能であるため、本研究の成果は新機能性電子素子に大きな可能性を示すものと考えられる。

論文審査結果の要旨

カーボンナノチューブに代表されるナノカーボン、多様な電氣的・物理的・化学的特性を有することに起因して新材料としての応用が期待されている。一方、生体高分子の一種である DNA は、遺伝情報伝達を担う物質であると同時に特異な電氣的性質を示すナノスケールの物質であるため、電子素子への応用も注目されている。本論文は、ナノ・ミクロンスケールまでの幅広いプロセス制御性を秘めている気相中のプラズマ理工学的手法を溶液中に適用し、ナノカーボンと生体高分子を会合させることによって新機能性発現が期待されるナノカーボン物質を初めて創製した研究成果をまとめたもので、全編5章から成る。

第1章は序論であり、カーボンナノチューブ及び DNA の特徴的性質、及びそれらを会合させる際にプラズマ理工学的手法を用いることの優位点について記述し、本論文の意義を述べている。

第2章では、プラズマ測定に関する装置概要、及び各種カーボンナノチューブ分析手法について記述している。

第3章は、液中微小ギャップアーク放電マイクロプラズマによって、ナノカーボン形成と DNA の内包を同時に行うプロセスについて記述している。有機溶媒中において、電極にカーボンナノチューブ形成時に触媒として作用する金属を用いることで、溶媒自体を炭素源とするナノカーボン形成法を新たに考案している。特にトルエン中においてニッケルを電極として用いることで、溶媒を炭素源とする球状ナノカーボンと多層カーボンナノチューブの形成に初めて成功している。これらの成果は、溶媒中に分散している DNA 等を容易に包み込めることを示唆しており、新機能性ナノカーボン創製に対して有用な知見を与えている。

第4章は、電解質マイクロプラズマを利用した DNA 内包単層カーボンナノチューブ (SWNT) の創製に関して述べている。ここでは、DNA 水溶液を DNA 負イオン及びその対イオンから成る電解質プラズマと捉え、予め準備した SWNT 内部へ DNA を内包させるプロセスについて記述している。DNA 電解質プラズマ中に SWNT を塗付した電極を接地電極に対向して $1000\ \mu\text{m}$ 以内の微小間隔で設置し、SWNT へ DNA 負イオン照射を行うための直流電場と、内包を容易にするために DNA 負イオンを伸長させる高周波電場の二種類の電場を重畳印加する手法を新しく考案している。この手法によって、SWNT 内部に DNA を内包させることに初めて成功している。また、DNA を構成する塩基種によって、内包した DNA と SWNT 間における相互作用が異なることを明らかにしており、電荷移動等によって SWNT の電子状態を制御可能であることを示した成果は高く評価できる。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、典型的ナノカーボンであるカーボンナノチューブの内部中空領域に生体高分子である DNA を注入するために、電解質マイクロプラズマ中で直流・高周波電場を重畳印加する新しい実験手法を用いて、DNA を内包したカーボンナノチューブを創製することに世界に先駆けて成功し、カーボンナノチューブのナノ電子素子応用に新しい視点を加えたもので、電子工学、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。